

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292616

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 4 B 35/16		C 0 4 B 35/16	Z
C 0 3 C 10/12		C 0 3 C 10/12	
14/00		14/00	
C 0 4 B 35/19		C 0 4 B 35/18	A

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-145022	(71) 出願人	000128784 株式会社オハラ 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月11日	(72) 発明者	進藤 彩子 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株 式会社オハラ内
(31) 優先権主張番号	特願平10-48667	(72) 発明者	後藤 直雪 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株 式会社オハラ内
(32) 優先日	平10(1998)2月13日	(74) 代理人	弁理士 坂本 徹 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 複合ガラスセラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高強度で耐熱性に優れ、高温域で使用する各種構造材や、各種基板等の電子工業用材料として安定的に使用でき、工業用材料として広範な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO 0.3~4%、 BaO 0.5~4%、 TiO_2 1~4%、 ZrO_2 1~4%、 As_2O_3 0~2% からなる組成を有し、結晶相として β -スポジューメンおよび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを含有し、かつ、上記ガラスセラミックスがマトリックスを形成していることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、 SiO_2 50～62%、 P_2O_5 5～10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08～0.20、 Al_2O_3 22～26%、 Li_2O 3～5%、 MgO 0.6～2%、 ZnO 0.5～2%、 CaO 0.3～4%、 BaO 0.5～4%、 TiO_2 1～4%、 ZrO_2 1～4%、 As_2O_3 0～2% からなる組成を有し、結晶相として β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス30～95重量%と、フィラー5～70重量%とを含有し、かつ、上記ガラスセラミックスがマトリックスを形成していることを特徴とする複合ガラスセラミックス。

【請求項2】 フィラーが Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項3】 100～300℃の温度範囲における熱膨張係数(α)が $5\sim 110\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項4】 熱伝導率が $1\sim 6\text{W}/\text{mK}$ であることと特徴とする請求項1～3に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項5】 曲げ強度が $15\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1～4に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項6】 重量%で、 SiO_2 50～62%、 P_2O_5 5～10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08～0.20、 Al_2O_3 22～26%、 Li_2O 3～5%、 MgO 0.6～2%、 ZnO 0.5～2%、 CaO 0.3～4%、 BaO 0.5～4%、 TiO_2 1～4%、 ZrO_2 1～4%、 As_2O_3 0～2% からなる組成を有し、熱処理することにより結晶相として β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体を析出するアモルファス状態の原ガラス粉末30～95重量%と、フィラー5～70重量%とを混合し、得られた混合物を1100～1250℃で焼結熱処理することを特徴とする複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項7】 原ガラス粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、フィラーの粒径が原ガラス粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項8】 重量%で、 SiO_2 50～62%、 P_2O_5 5～10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08～0.20、 Al_2O_3 22～26%、 Li_2O 3～5%、 MgO 0.6～2%、 ZnO 0.5～2%、 CaO 0.3～4%、 BaO 0.5～4%、 TiO_2 1～4%、 ZrO_2 1～4%、 As_2O_3 0～2% からなる組成を有し、結晶相として β -スポジュメンお

よび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末30～95重量%と、フィラー5～70重量%とを混合し、得られた混合物を1100～1250℃で焼結熱処理することを特徴とする複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項9】 ガラスセラミックス粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、フィラーの粒径がガラスセラミックス粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項8に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項10】 フィラーが Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする請求項6～9に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項11】 混合物を焼結熱処理温度まで $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以上の昇温速度で加熱、昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする請求項6～10に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高強度で耐熱性に優れ、各種高温構造材や、各種基板等の電子工業用材料として安定的に使用でき、各種工業用材料として広範な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラスセラミックスやセラミックスは各種構造材や、各種基板等の電子工業用材料として広範な分野に使用されているが、ガラスセラミックスは、高温構造材として使用するにはその耐熱性や機械的強度が充分でないものが多く、また、通常の非晶質のガラスに比べその製造が困難であり、特に、材料寸法の大きな大物高温構造材には使用されていない。一方、セラミックスは、一般にその耐熱性や機械的強度がガラスセラミックスに比べ優れているが、その熱膨張係数が一定であるため、例えば金属等の異種の材料と接着する場合、セラミックスと接着する材料もセラミックスと同程度の熱膨張係数を有するものに限られ、特に高温下で使用する場合、熱膨張係数に差があると接着部の亀裂や破損等を招くので、工業用材料としての用途が著しく限定される。また、セラミックスは一般に焼結温度が高く、例えば基板等によく使用されているアルミナセラミックスでは焼結温度が $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ であり、焼結熱処理のために特殊な焼成炉が必要となり、製造コストが高くなるという問題がある。そこで、ガラスセラミックスの耐熱性や機械的強度を向上させるために、ガラスまたはガラスセラミックスで形成されるマトリックス中に、エネルギー散逸源としてセラミックス粒子等のフィラーを分散させたり、またはフィラーに起因する結晶相を分散して析出させる技術が開発されている。このような複合化し

たガラスセラミックス、いわゆる複合ガラスセラミックスは、ガラスセラミックス単体より高強度で耐熱性に優れ、また、一般にセラミックスより低い温度で焼結できるため、各種工業用材料として広範な用途が期待され、種々のものが提案されている。

【0003】例えば、特公昭63-6503号公報には、熱膨張係数が $5 \sim 45 \times 10^{-7}$ のガラス又は結晶化ガラス中に、表面に SiO_2 被膜を持たせたセラミックス粒子を分散させたガラス-セラミック複合体が開示されている。しかし、このガラス-セラミック複合体は、

同号公報の実施例が示すように、熱膨張係数の範囲が $25 \sim 53 \times 10^{-7}$ であり、十分に広い範囲を有しているとは言いが、上述した理由から各種工業用材料として広範な用途に使用するには適当ではない。また、このガラス-セラミック複合体は、セラミックス粒子をそのまま混合し焼成しても緻密な複合体が得られないため、分散させるセラミック粒子に予め SiO_2 被膜をコーティングする必要があり、製造工程が複雑になる問題がある。

【0004】また、特公平4-19176号公報には、組成が $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RO}-\text{R}_2\text{O}$ 系のガラス粉末とセラミック粉末とからなるガラスセラミックが開示されている。このガラス粉末は、結晶核形成剤を含有していないため、熱処理後も結晶が析出せず、上記ガラスセラミックのマトリックスは非晶質のガラス相である。そのため上記ガラスセラミックは、同号公報の実施例が示すように抗折強度（曲げ強度）が $800 \sim 1480 \text{ kg/cm}^2$ と低く、その用途は高強度を必要としない材料に限られる。また、特公平6-17249号公報および

特公平6-76227号公報には、核発生剤を添加した $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系のガラス組成物粉末とフィラーとの混合物を焼成して得られるガラスセラミック焼結体が開示されている。これらのガラスセラミック焼結体のガラス組成物粉末は、熱処理することによりコーディエライトを主結晶として析出するものであるが、これらのガラスセラミック焼結体は、焼成温度が 1000°C 以下と低い反面、 1000°C を超える高温域で構造材として使用するには、耐熱性が充分ではない。また、特公平6-17249号公報のガラスセラミック焼結体は、同号公報の実施例が示すように熱膨張率が $43 \sim 55 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲であり、特公平6-76227号公報のガラスセラミック焼結体は、同号公報の実施例が示すように熱膨張率が $41 \sim 53 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲であって、いずれも、上記特公昭63-6503号公報のガラス-セラミック複合体よりもさらに熱膨張率（熱膨張係数）の範囲が狭く、それらの用途は一層限定される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、高強度で耐熱性に優れ、高

温域で使用する各種構造材や、各種基板等の電子工業用材料として安定的に使用でき、工業用材料として広範な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解消するための手段】本明者等は、前記目的を達成するため種々の試験研究を重ねた結果、 TiO_2 および ZrO_2 を結晶核形成剤とした限定された組成範囲の $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 系の組成を有し、熱処理することにより結晶相として β -スボジューメンおよび/または β -石英固溶体を析出するアモルファス状態の原ガラス粉末とフィラーとの混合物もしくは上記組成系のアモルファス状態の原ガラスまたは原ガラス粉末を熱処理することにより得られ、結晶相として β -スボジューメンおよび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末とフィラーとの混合物を焼結熱処理して、マトリックスを形成するガラスセラミックスとフィラーとを複合化させることにより、高強度で耐熱性に優れ、かつ、用途に応じ熱膨張係数および熱伝導率を広い範囲で選択可能な複合ガラスセラミックスが得られることを見いだした。

【0007】すなわち、前記本発明の目的を達成する請求項1に記載の複合ガラスセラミックスは、重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO 0.3~4%、 BaO 0.5~4%、 TiO_2 1~4%、 ZrO_2 1~4%、 As_2O_3 0~2%からなる組成を有し、結晶相として β -スボジューメンおよび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを含有し、かつ、上記ガラスセラミックスがマトリックスを形成していることを特徴とする。

【0008】また、請求項2に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、フィラーが Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする。

【0009】また、請求項3に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1または2に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数（ α ）が $5 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする。

【0010】また、請求項4に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1~3に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、熱伝導率が $1 \sim 6 \text{ W/mK}$ であることを特徴とする。

【0011】また、請求項5に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1~4に記載の複合ガラスセラミック

スにおいて、曲げ強度が 15 kgf/mm^2 以上であることを特徴とする。なお、本発明における曲げ強度は、4点荷重方式により測定した曲げ強度である。

【0012】また、前記本発明の目的を達成する請求項6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO 0.3~4%、 BaO 0.5~4%、 TiO_2 1~4%、 ZrO_2 1~4%、 As_2O_3 0~2%からなる組成を有し、熱処理することにより結晶相として β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体を析出するアモルファス状態の原ガラス粉末30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを混合し、得られた混合物を $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ で焼結熱処理することを特徴とする。

【0013】また、請求項7に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、原ガラス粉末の平均粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下、最大粒径が $200 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、フィラーの粒径が原ガラス粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする。なお、本発明における平均粒径は、光回折・散乱法により測定した平均粒径（重量基準）である。

【0014】また、請求項8に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO 0.3~4%、 BaO 0.5~4%、 TiO_2 1~4%、 ZrO_2 1~4%、 As_2O_3 0~2%からなる組成を有し、結晶相として β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを混合し、得られた混合物を $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ で焼結熱処理することを特徴とする。

【0015】また、請求項9に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項8に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、ガラスセラミックス粉末の平均粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下、最大粒径が $200 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、フィラーの粒径がガラスセラミックス粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする。

【0016】また、請求項10に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項6~9に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、フィラーが Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする。

【0017】また、請求項11に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項6~10に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、混合物を焼結熱

処理温度まで 200°C/hr 以上の昇温速度で加熱、昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする。

【発明の実施の形態】

【0018】本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスは、結晶相として、 β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体を含有するが、ここで、上記 β -石英固溶体は、 β -石英およびこれに酷似の構造を有する β -ユークリプタイト〔 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （ただし Li_2O の一部は MgO および ZnO と置換可能）〕の総称である。さらに、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックス中には、上記結晶相の他にフィラーの結晶相およびフィラーと原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末との反応により生成する結晶相が析出していること、および/またはフィラー粒子がエネルギー散逸源として複合化されていることにより、本発明の複合ガラスセラミックスは、ガラスセラミックス単体と比べて高強度である。また、ガラスセラミックスの組成、フィラーの種類および含有量ならびに焼結熱処理温度を適宜選択して、上記複合ガラスセラミックスのマトリックス中の結晶相の種類や析出量を制御することにより、広範な用途に応じて複合ガラスセラミックスの熱膨張係数および熱伝導率を変化させることができる。

【0019】次に、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスおよびその母材である原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末の組成を限定した理由を述べる。 SiO_2 成分は、 β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が50%未満の場合には、得られるガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。また、62%を超えると原ガラスの溶融清澄が困難になる。 SiO_2 成分の量の好ましい範囲は50~60%であり、特に好ましい範囲は53~57%である。

【0020】 P_2O_5 成分は SiO_2 成分と共存させることにより原ガラスの溶融性を向上させ、原ガラスの清澄を容易にする効果を有するが、その量が5%未満の場合には上記効果が得られず、また10%を超えるとガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。 P_2O_5 成分の量の好ましい範囲は6~10%であり、特に好ましい範囲は7~9%である。さらに上記効果を著しく向上させるために、後述の $\text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{ZnO}$ および $\text{CaO} + \text{BaO}$ 成分との共存下において、 SiO_2 成分に対する P_2O_5 成分の重量比を0.08~0.20の範囲内とするのが良く、特に好ましい範囲は0.13~0.17である。

【0021】 Al_2O_3 成分は、 β -スポジュメンおよび/または β -石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が22%未満では原ガラスの溶融が困難になるとともに、原ガラスの耐失透性が悪化する。

また、26%を超えると、やはり、原ガラスの溶融が困難となり、かつ、耐失透性が悪化する。 Al_2O_3 成分の量の特に好ましい範囲は23~25%である。

【0022】 Li_2O 、 MgO および ZnO の3成分はβ-スポジュメンおよび/またはβ-石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分である。これらの3成分は上記 SiO_2 成分に対する P_2O_5 成分の限定された重要比と相まって、原ガラスの溶融性を向上させ、その澄清を容易にする効果を有するが、 Li_2O 成分は、その量が3%未満の場合には原ガラスの溶融性が悪化し、また所要量の微細な結晶が析出し難くなる。また5%を超えると上記効果が得られず、また結晶粒径が粗大となり、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。 Li_2O 成分の量の特に好ましい範囲は3.7~4.5%である。 MgO 成分は、その量が0.6%未満の場合には上記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また2%を超えると上記効果が得られず、所要の結晶相が析出し難くなる。 MgO 成分の量の特に好ましい範囲は0.7~1.4%である。 ZnO 成分は、その量が0.5%未満の場合には上記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また2%を超えると上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化し、また所要の結晶相が析出し難くなる。 ZnO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~1.5%である。さらに上記効果を著しく向上させるためには、 $Li_2O+MgO+ZnO$ の3成分の合計量を4.6~6.5%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は5.0~6.0%である。

【0023】 CaO および BaO の2成分は、マトリックスを形成するガラスセラミックス中において、基本的に結晶相以外のガラス相として残存する成分であり、熱処理により析出する結晶相と残存するガラス相との比率を微調整する成分として重要である。 CaO 成分は、その量が0.3%未満では上記効果が得られず、また4%を超えるとやはり上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化する。 CaO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~2.5%である。 BaO 成分は、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また4%を超えると原ガラスの耐失透性および溶融性がともに悪化する。 BaO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~1.5%である。さらに上記効果を著しく向上させるためには、 $CaO+BaO$ の2成分の合計量を1~5%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は1.5~2.5%である。

【0024】 TiO_2 および ZrO_2 成分は、いずれも結晶核形成剤として不可欠であるが、これらの量がそれぞれ1%未満では所望の結晶を析出することができず、また、それぞれ4%を超えると原ガラスの耐失透性が悪化する。これら2成分の量の特に好ましい範囲は、 TiO_2 成分は1.5~3.0%であり、 ZrO_2 成分は1.0~2.5%である。またこれら TiO_2+ZrO_2 の2成

分の合計量は2.5~5.0%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は3.5~5.0%である。 As_2O_3 成分は、均質な原ガラスを得るため、原ガラス溶融の際の澄清剤として任意に添加し得るが、その量は2%以下で十分である。

【0025】なお、上記各成分の他に、本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性を損なわない範囲で、 PbO 、 SrO 、 B_2O_3 、 F_2 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および SnO_2 成分の1種または2種以上を合計で2%まで、 CoO 、 NiO 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等の着色成分の1種または2種以上を合計で2%まで、それぞれ添加することができる。

【0026】一方、本発明の複合ガラスセラミックスのフィラーとしては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 等のセラミックス粉末ならびに Si 、 W 、 Mo 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Hf 、 Ta 、 Fe 、 Ni 、 Co およびそれらの合金、ステンレス鋼、超耐熱合金等の金属粒子の中から選ばれた1種または2種以上を用いることができるが、特に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた1種または2種以上をフィラーとすることが好ましい。

【0027】本発明の複合ガラスセラミックスは、上記組成を有し、熱処理することにより結晶相としてβ-スポジュメンおよび/またはβ-石英固溶体を析出するアモルファス状態の原ガラス粉末30~95重量%もしくは上記組成を有し、結晶相としてβ-スポジュメンおよび/またはβ-石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを混合し、得られた混合物を成形型等に入れまたは混合物をプレス等により所望形状に成形し、1100~1250℃で焼結熱処理することにより得ることができる。フィラーが70%を超えると混合物の焼結性が悪くなり、緻密な複合ガラスセラミックスを得ることができなくなる。また、その量が5%未満ではフィラーとガラスセラミックスとの複合効果が得られず、熱膨張係数(α)、熱伝導率および曲げ強度等の本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性が得難くなる。

【0028】また、焼結熱処理温度が1100℃未満では、原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末が軟化しにくくなることにより、マトリックスを形成するガラスセラミックスとフィラーとの融着性が悪くなって、緻密な複合ガラスセラミックスが得難くなる。また、1250℃を超えると複合ガラスセラミックス中に気孔(ボア)が生じるので好ましくない。

【0029】また、原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末とフィラーとの混合物を焼結熱処理温度まで加熱、昇温する際の昇温速度は200℃/hr以上であることが好ましく、250~800℃/hrの範囲内であることが特に好ましい。昇温速度が200℃/hr未満

の場合、結晶成長温度域において結晶化が過度に進行して、マトリックスを形成するガラスセラミックスの熱膨張係数とフィラーの熱膨張係数との差が大きくなり微少な亀裂が生じて、緻密な複合ガラスセラミックスを得ることが難しくなる。また、昇温速度が $800^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ を超えると、昇温中に所望形状に成形した混合物中にひずみが生じて割れたり、また、原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末が急激に軟化し、成形した混合物が変形したりするので好ましくない。

【0030】アモルファス状態の原ガラス粉末と、フィラーとを混合して本発明の複合ガラスセラミックスを製造する場合、上記原ガラス粉末は、上述した組成となるように、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、ルツボ等に入れ、約 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で約7～9時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを鋳型等にキャストして徐冷するか、または、ロール急冷法、水中投入法等により急冷して得た原ガラスをボールミル、遊星ボールミル、ローラミル等の公知の粉碎装置を用い、湿式法または乾式法等の公知の粉碎方法により粉碎して得ることができる。また、ガラスセラミックス粉末と、フィラーとを混合して本発明の複合ガラスセラミックスを製造する場合、ガラスセラミックス粉末は、上述の方法により得られた原ガラス粉末を $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ で熱処理して、結晶化することにより得ることができる。また、原ガラスを粉末にする前に、 $750\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で熱処理して、結晶化することにより得たガラスセラミックスを上述した公知の粉碎装置および粉碎方法により粉碎することによっても得ることができる。

【0031】以上のようにして得られるアモルファス状態の原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末の平均粒径は $50\mu\text{m}$ 以下であり、その最大粒径は $200\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、特に平均粒径が $15\sim 30\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粉末を20体積%以上含んでいることが好ましく、特に20～30体積%含んでいることが好ましい。原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ を超え、最大粒径が $200\mu\text{m}$ を超えると焼結熱処理に要する温度が高くなり、また、得られる複合ガラスセラミックスの均質性、緻密性も悪くなる。また、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粉末が20体積%未満であると、原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末とフィラーとの混合物をプレス等により成形する際、粉末間の空隙の充填性が悪くなるため緻密な成形体得難くなり、また焼結熱処理に要する温度が高くなる。

【0032】また、フィラーの粒径は、上記原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末の平均粒径よりも小さく、特に、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。フィラーの粒径が上記平均粒径よりも大きくなると、ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末とフィラーとの混合物

の焼結性が悪くなるので好ましくない。

【0033】以上、説明したとおり本発明の複合ガラスセラミックスは、アモルファス状態の原ガラス粉末またはガラスセラミックス粉末とフィラーとを混合し、得られた混合物を焼結熱処理して製造するが、これらの成分の他に、必要に応じ、着色成分として、 CoO 、 NiO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等の1種または2種以上の粉末を本発明の複合ガラスセラミックスの所望の特性を損なわない範囲で添加、混合することができる。また、上記混合物に、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、ポリエチレングリコール等を、成形時の有機バインダーとして添加、混合することができる。特に、混合物を所望形状にプレス成形した後で焼結熱処理する場合や、寸法の大きな混合物を焼結熱処理する場合には、有機バインダーを混合することが望ましく、例えば、混合物100重量%に対し、1～20%程度の濃度のポリビニルアルコール等の有機バインダー水溶液5～15重量%を加えることができる。

【0034】

【実施例】次に、本発明の複合ガラスセラミックスの好適な実施例および比較例について説明する。重量%で、 SiO_2 55.0%、 P_2O_5 8.0%、 Al_2O_3 2.4.0%、 Li_2O 4.0%、 MgO 1.0%、 ZnO 0.5%、 CaO 1.0%、 BaO 1.0%、 TiO_2 2.5%、 ZrO_2 2.0%および As_2O_3 1.0%の組成となるように、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボ等に入れ、 1500°C で8時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを水中に投入して急冷して得た原ガラスをアルミナ質ボールミルに入れて粉碎し、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粉末を約25体積%含有し、平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ 、最大粒径が約 $180\mu\text{m}$ の原ガラス粉末を得た。次にこの原ガラス粉末および粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の各種フィラー粉末を表1に示した割合となるように秤量し、アルミナ質ボールミルに入れて混合し、混合物を得た。以上、述べた粉碎および混合工程では、湿式および乾式のいずれの方法も採用できるが、本実施例では、乾式法で粉碎、混合を行った。ついで得られた混合物100重量%に対し、濃度2%のポリビニルアルコール水溶液10重量%をバインダーとして加え、混合し、金型に入れて一軸プレスにより成形し、得られたプレス品を焼成炉に入れ、室温から表1に示すように各焼結熱処理成温度に達するまで、一定の昇温速度で加熱、昇温し、各焼結熱処理温度で3時間保持して焼結熱処理した後、降温して、表1に示す本発明の実施例No. 1～No. 10および比較例No. Bの複合ガラスセラミックス試料を作製した。また、表1中の比較例No. Aの試料はフィラーを含有しないガラスセラミックス単体であり、上記原ガラスと同じガラスを用い、フィラーを混合しない他は、上述した方法と同じ方法で作製したものである。

【0035】以上のようにして得た表1の各試料の100～300℃の温度範囲における熱膨張係数(α)、曲げ強度および熱伝導率を測定した結果を表2に示す。曲げ強度は4点荷重方式によって測定したものである。また、表2に示す緻密性の評価結果は、表1の各試料のジェネレーター加工面を電子顕微鏡で観察し、30 μ m以*

*上のボアが見られないものを○、15 μ m以上のボアが見られないものを◎としたものである。また、表3には、表1の各試料をX線回折法により分析して、各試料の主結晶相を同定した結果を示す。

【0036】

【表1】

No.	原ガラス粉末 (重量%)	フィラー (重量%)			昇温速度 (℃/hr)	焼結熱処理温度 (℃)
		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
実施例	1	50	50		300	1250
	2	60	40		300	1220
	3	70	30		275	1200
	4	80	20		275	1180
	5	50		50	300	1250
	6	50		50	260	1120
	7	80		20	260	1140
	8	90		10	260	1150
	9	70	20	10	260	1150
	10	80	30	10	260	1180
比較例A		100			250	1100
比較例B		25	75		300	1250

【0037】

※ ※【表2】

No.		熱膨張係数 (α) $\times 10^{-7}$ (100~300℃)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	熱伝導率 W/mk	緻密性
実施例	1	35	23	2.6	◎
	2	31	23	2.3	◎
	3	27	20	1.8	◎
	4	24	18	1.5	◎
	5	50	25	5.2	◎
	6	110	16	2.2	○
	7	17	18	2.3	○
	8	5	19	2.3	○
	9	19	20	2.1	○
	10	30	20	2.9	○
比較例A		18	13	1.3	◎
比較例B					

【0038】

【表3】

No.	主結晶相
1~4	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) ZrO ₂ (baddeleyite) ZrSiO ₄ (zircon)
5	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) Al ₂ O ₃ (corundum) Al ₂ SiO ₅ (kyanite)
6	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) MgO (periclase) MgAl ₂ O ₄ (spinel) Mg ₂ SiO ₄ (forsterite)
7~8	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) MgO (periclase) MgAl ₂ O ₄ (spinel) Mg ₂ SiO ₄ (forsterite) Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (cordierite)
9~10	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) Al ₂ O ₃ (corundum) Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (cordierite) MgAl ₂ O ₄ (spinel)
A	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene)
B	LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) ZrO ₂ (baddeleyite) ZrSiO ₄ (zircon)

【0039】表2にみられるとおり、本発明の実施例の複合ガラスセラミックスは、いずれも、曲げ強度が15 kgf/mm²以上で高強度であり、また、100~300℃の温度範囲における熱膨張係数(α)が5~110×10⁻⁷/℃、熱伝導率が1~6W/mKの範囲であり、熱膨張係数(α)および熱伝導率を広い範囲で選択できることを示している。また、特に、実施例No. 1~No. 4およびNo. 7~No. 10の複合ガラスセラミックスは、熱膨張係数(α)が低く、ヒートショックに対して強く、一段と耐熱性が優れている。また、実施例の複合ガラスセラミックスは、焼結熱処理温度が1

100~1250℃の範囲であり、アルミナセラミックスの焼結温度1500~1600℃と比べはるかに低い温度であるにもかかわらず、いずれも優れた緻密性を示している。一方、ガラスセラミックス単体である比較例No. Aは、緻密であり、熱膨張係数(α)も低いが、曲げ強度が小さく強度が弱い。また、フィラーを過剰に混合した比較例No. Bの試料は、1250℃の焼結熱処理温度では焼結しないため緻密性の評価ができず、また、曲げ強度、熱膨張係数(α)および熱伝導率を測定することができなかった。

【0040】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の複合ガラスセラミックスは、TiO₂およびZrO₂を核形成剤とした限定された組成範囲のSiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O系の組成を有し、結晶相としてβ-スποジューメンおよび/またはβ-石英固溶体を含有するガラスセラミックス30~95重量%と、フィラー5~70重量%とを含有し、かつ、上記ガラスセラミックスがマトリックスを形成している複合ガラスセラミックスであることにより、高強度で耐熱性に優れ、かつ、用途に応じ熱膨張係数および熱伝導率を広い範囲で選択可能であって、例えば炉材やセッター等の各種高温構造材や、各種基板やパッケージ等の電子工業用材料として安定的に使用することができ、各種工業用材料として広範な用途に使用できる。また、本発明の複合ガラスセラミックスの製造方法は、上記組成系のアモルファス状態の原ガラス粉末とフィラーとの混合物、または上記組成系のアモルファス状態の原ガラス粉末もしくは上記組成系のアモルファス状態の原ガラスを熱処理することにより得られるガラスセラミックス粉末とフィラーとの混合物を、1100~1250℃で焼結熱処理する方法であるから、アルミナセラミックス等と比べてはるかに低い温度で焼結することができ、焼結のために特殊な焼成炉を必要としないので、製造コストおよび生産効率の点でも一段と有利である。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-292616**
(43)Date of publication of application : **26.10.1999**

(51)Int.Cl. **C04B 35/16**
C03C 10/12
C03C 14/00
C04B 35/19

(21)Application number : **10-145022** (71)Applicant : **OHARA INC**
(22)Date of filing : **11.05.1998** (72)Inventor : **SHINDO AYAKO**
GOTO NAUYUKI

(30)Priority

Priority number :	10 48667	Priority date :	13.02.1998	Priority country :	JP
-------------------	-----------------	-----------------	-------------------	--------------------	-----------

(54) COMPOSITE GLASS CERAMIC AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite glass ceramic having a high strength and excellent heat resistance, capable of being stably used as a material for various kinds of structural members used in high temperature areas and an electronic industrial material for various kinds of substrates, etc., and capable of being used as an industrial material for wide uses, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This composite glass ceramic comprises 95-30 wt.% of a glass ceramic and 5-70 wt.% of a filler, wherein the glass ceramic forms a matrix. The glass ceramic has a composition comprising 50-62 wt.% of SiO₂, 5-10 wt.% of P₂O₅ (P₂O₅/SiO₂ weight ratio is 0.08-0.20), 22-26 wt.% of Al₂O₃, 3-5 wt.% of Li₂O, 0.6-2 wt.% of MgO, 0.5-2 wt.% of ZnO, 0.3-4 wt.% of CaO, 0.5-4 wt.% of BaO, 1-4 wt.% of TiO₂, 1-4 wt.% of ZrO₂ and 0-2 wt.% of As₂O₃, and contains B-spodumene and/or B-quartz solid solution as crystal phases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P2O₅ 5-10% -- however By weight ratio, P2O₅/SiO₂ 0.08-0.20, aluminum 2O₃ 22-26%, 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of crystallized glass which has a presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, and contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, Compound crystallized glass characterized by containing 5 - 70 % of the weight of fillers, and the above-mentioned crystallized glass forming a matrix.

[Claim 2] Compound crystallized glass according to claim 1 characterized by being one sort as which a filler was chosen from aluminum 2O₃, and ZrO₂ and MgO, or two sorts or more.

[Claim 3] Compound crystallized glass according to claim 1 or 2 characterized by a coefficient of thermal expansion (α) in a 100-300-degree C temperature requirement being $5 - 110 \times 10^{-7} / \text{degree C}$.

[Claim 4] Compound crystallized glass according to claim 1 to 3 by which it is being [thermal conductivity / 1 - 6 W/mK] characterized.

[Claim 5] Compound crystallized glass according to claim 1 to 4 with which flexural strength is characterized by 15 kgf(s)/mm being two or more.

[Claim 6] weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P2O₅ 5-10% -- however By weight ratio, P2O₅/SiO₂ 0.08-0.20, aluminum 2O₃ 22-26%, 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of original glass powder in the amorphous condition of depositing beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase by having and heat-treating a presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, A manufacture method of compound crystallized glass characterized by mixing 5 - 70 % of the weight of fillers, and carrying out sintering heat treatment of the obtained mixture at 1100-1250 degrees C.

[Claim 7] A manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 which mean particle diameter of original glass powder is 50 micrometers or less, and a maximum droplet size is 200 micrometers or less, and is characterized by particle size of a filler being smaller than mean particle diameter of original glass powder.

[Claim 8] weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P2O₅ 5-10% -- however By weight ratio, P2O₅/SiO₂ 0.08-0.20, aluminum 2O₃ 22-26%, 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of crystallized glass powder which has a presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, and contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, A manufacture method of compound crystallized glass characterized by mixing 5 - 70 % of the weight of fillers, and carrying out sintering heat treatment of the obtained mixture at 1100-1250

degrees C.

[Claim 9] A manufacture method of compound crystallized glass according to claim 8 which mean particle diameter of crystallized glass powder is 50 micrometers or less, and a maximum droplet size is 200 micrometers or less, and is characterized by particle size of a filler being smaller than mean particle diameter of crystallized glass powder.

[Claim 10] A manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 to 9 characterized by being one sort as which a filler was chosen from aluminum 203, and ZrO₂ and MgO, or two sorts or more.

[Claim 11] A manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 to 10 characterized by carrying out sintering heat treatment of the mixture with a programming rate 200 degrees C / more than hr to sintering heat treatment temperature after carrying out temperature up, heating and.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the compound crystallized glass which can be excellent in thermal resistance with high intensity, can use stably as various elevated-temperature structure material and charges of electronic industry lumber, such as various substrates, and can be used for a use extensive as various charges of industrial lumber, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although crystallized glass and the ceramics are used for the field extensive as various structure material and charges of electronic industry lumber, such as various substrates, compared with usual amorphous glass with many [and] things without the sufficient thermal resistance and mechanical strength, the manufacture is difficult for crystallized glass for using it as elevated-temperature structure material, and it is not especially used for important figure elevated-temperature structure material with a big scantling. Since it will cause a crack, failure, etc. of jointing on the other hand if the ceramics generally has a difference in a coefficient of thermal expansion when it is restricted to that in which the ceramics and the material to paste up also have a coefficient of thermal expansion comparable as the ceramics when pasting up with materials of a different kind, such as a metal, since the coefficient of thermal expansion is fixed for example, although the thermal resistance and mechanical strength are excellent compared with crystallized glass, and using it especially under an elevated temperature, the use as a charge of industrial lumber is limited remarkably. Moreover, in the alumina ceramics with which sintering temperature is generally often highly used for the substrate etc., sintering temperature is 1500-1600 degrees C, a firing furnace special for sintering heat treatment is needed, and the ceramics has the problem that a manufacturing cost becomes high. Then, in order to raise the thermal resistance of crystallized glass, and a mechanical strength, fillers, such as a ceramic particle, are distributed as a source of energy dissipation, or the technology of distributing and depositing the crystal phase resulting from a filler in the matrix formed with glass or crystallized glass is developed. Since such compound-crystallized glass and the so-called compound crystallized glass excel a crystallized glass simple substance in thermal resistance with high intensity and can generally be sintered at a temperature lower than the ceramics, a use extensive as various charges of industrial lumber is expected, and various things are proposed.

[0003] For example, the glass ceramic complex with which the coefficient of thermal expansion made the front face distribute the ceramic particle which gave SiO₂ coat in the glass of five to 45x10⁻⁷ or glass ceramics is indicated by

JP,63-6503,B. However, as the example of this number official report shows, since this glass ceramic complex mentioned above, it is not suitable [the range of a coefficient of thermal expansion is 25 to 53×10^{-7} , and it is hard to be referred to as having the range large enough, and] to use it for a use extensive as various charges of industrial lumber. Moreover, since precise complex is not obtained even if it mixes as it is and calcinates a ceramic particle, this glass ceramic complex needs to coat the ceramic particle to distribute with SiO_2 coat beforehand, and has the problem to which a manufacturing process becomes complicated.

[0004] Moreover, the glass ceramic which a presentation becomes from the glass powder and the ceramic powder of a SiO_2 -aluminum203-R0-R20 system is indicated by JP,4-19176,B. Since this glass powder does not contain the crystalline-nucleus formation agent, even in after heat treatment, a crystal does not deposit, but the matrix of the above-mentioned glass ceramic is an amorphous glass phase. Therefore, the above-mentioned glass ceramic has anti-chip box reinforcement (flexural strength) as low as 800 - 1480 kg/cm^2 , as the example of this number official report shows, and the use is restricted to the material which does not need high intensity. Moreover, the glass ceramic sintered compact which calcinates the mixture of the glass constituent powder of a SiO_2 -aluminum203-B-203-MgO system and filler which added the karyogenesis agent, and is obtained is indicated by JP,6-17249,B and JP,6-76227,B. Although the glass constituent powder of these crystallized glass sintered compacts deposits considering cordierite as a main crystal by heat-treating, these glass ceramic sintered compacts do not have enough thermal resistance, in order to use it as structure material by the pyrosphere exceeding 1000 degrees C, while burning temperature is as low as 1000 degrees C or less. Moreover, the glass ceramic sintered compact of JP,6-17249,B is a range whose coefficient of thermal expansion is $43 - 55 \times 10^{-7}/\text{degree C}$, as the example of this number official report shows, as the example of this number official report shows the glass ceramic sintered compact of JP,6-76227,B, coefficient of thermal expansion is the range which is $41 - 53 \times 10^{-7}/\text{degree C}$, all have the range still narrower than the glass ceramic complex of above-mentioned JP,63-6503,B of coefficient of thermal expansion (coefficient of thermal expansion), and those uses are limited further.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the compound crystallized glass which can solve the trouble of said conventional technology, can be excellent in thermal resistance with high intensity, can use stably as the various structure material used by the pyrosphere, and charges of electronic industry lumber, such as various substrates, and can be used for a use extensive as a charge of industrial lumber, and its manufacture method.

[0006]

[The means for canceling a technical problem] The result of having repeated various test researches in order that a **** person etc. might attain said object, It has the presentation of the limited presentation range which made TiO_2 and ZrO_2 the crystalline-nucleus formation agent of a SiO_2 -P205-aluminum203-Li₂₀ system. It is obtained by heat-treating the original glass or original glass powder of the mixture of the original glass powder in the amorphous condition of depositing beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase by heat-treating, and a filler, or the amorphous condition of the above-mentioned presentation system. Sintering heat treatment of the mixture of the crystallized glass powder and filler which contain beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase is carried out. By making the crystallized glass and the filler which form a matrix compound-ize, it found out

that excelled in thermal resistance with high intensity, and selectable compound crystallized glass was obtained in the large range in a coefficient of thermal expansion and thermal conductivity according to a use.

[0007] Namely, the compound crystallized glass according to claim 1 which attains the object of said this invention weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P₂O₅ 5-10% -- however By the weight ratio, P₂O₅/SiO₂ 0.08-0.20, aluminum₂O₃ 22-26%, 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of crystallized glass which has the presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, and contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, It is characterized by containing 5 - 70 % of the weight of fillers, and the above-mentioned crystallized glass forming the matrix.

[0008] Moreover, compound crystallized glass according to claim 2 is characterized by being one sort as which the filler was chosen from aluminum 2O₃, and ZrO₂ and MgO, or two sorts or more in compound crystallized glass according to claim 1.

[0009] Moreover, compound crystallized glass according to claim 3 is characterized by the coefficient of thermal expansion (α) in a 100-300-degree C temperature requirement being $5 - 110 \times 10^{-7} / \text{degree C}$ in compound crystallized glass according to claim 1 or 2.

[0010] Moreover, in compound crystallized glass according to claim 1 to 3, it is being [thermal conductivity / $1 - 6 \text{ W/mK}$] characterized by compound crystallized glass according to claim 4.

[0011] Moreover, flexural strength is characterized by compound crystallized glass according to claim 5 being two or more [15 kgf(s)/mm] in compound crystallized glass according to claim 1 to 4. In addition, the flexural strength in this invention is the flexural strength measured with 4 point load methods.

[0012] Moreover, the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 of attaining the object of said this invention weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P₂O₅ 5-10% -- however a weight ratio -- P₂O₅/SiO₂ -- 0.08 to 0.20, and aluminum₂O₃ 22-26% 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of original glass powder in the amorphous condition of depositing beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase by having and heat-treating the presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, It is characterized by mixing 5 - 70 % of the weight of fillers, and carrying out sintering heat treatment of the obtained mixture at 1100-1250 degrees C.

[0013] Moreover, in the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6, the mean particle diameter of original glass powder is 50 micrometers or less, and a maximum droplet size is 200 micrometers or less, and the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 7 is characterized by the particle size of a filler being smaller than the mean particle diameter of original glass powder. In addition, the mean particle diameter in this invention is the mean particle diameter (weight criteria) measured by optical diffraction and the scattering-about method.

[0014] Moreover, the manufacture method of compound glass ceramics according to claim 8 weight % -- SiO₂ -- 50 - 62%, and P₂O₅ 5-10% -- however By the weight ratio, P₂O₅/SiO 20.08 to 0.20, aluminum₂O₃ 22-26%, 2O₃ - 5% of Li(s), 0.6 - 2% of MgO(s), 0.5 - 2% of ZnO(s), 0.3 - 4% of CaO(s), 0.5 - 4% of BaO(s), TiO₂ 1-4%, 30 - 95 % of the weight of crystallized glass powder which has the presentation which consists of ZrO₂ 1-4% and As₂O₃ 0-2%, and contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, It is characterized by mixing 5 - 70 % of the weight of fillers, and carrying out sintering heat treatment of the obtained mixture at 1100-1250 degrees C.

[0015] Moreover, in the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 8, the mean particle diameter of crystallized glass powder is 50 micrometers or less, and a maximum droplet size is 200 micrometers or less, and the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 9 is characterized by the particle size of a filler being smaller than the mean particle diameter of crystallized glass powder.

[0016] Moreover, the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 10 is characterized by being one sort as which the filler was chosen from aluminum 2O₃, and ZrO₂ and MgO, or two sorts or more in the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 to 9.

[0017] Moreover, the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 11 is characterized by carrying out sintering heat treatment of the mixture with the programming rate 200 degrees C / more than hr, to sintering heat treatment temperature, after carrying out temperature up, heating and in the manufacture method of compound crystallized glass according to claim 6 to 10.

[Embodiment of the Invention]

[0018] Although the crystallized glass which forms the matrix of the compound crystallized glass of this invention contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, the above-mentioned beta-quartz solid solution is the generic name of the beta-eucryptite [Li₂O-aluminum 2O₃ and 2SiO₂ (however, a part of Li₂O is as replaceable as MgO and ZnO)] which has beta-quartz and the structure of close resemblance in this here. Furthermore, the compound crystallized glass of this invention is high intensity compared with a crystallized glass simple substance that the crystal phase generated by the reaction with the crystal phase of a filler and a filler, original glass powder, or crystallized glass powder other than the above-mentioned crystal phase deposits in the matrix of the compound crystallized glass of this invention, and/or by compound-izing the filler particle as a source of energy dissipation. Moreover, according to an extensive use, the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of compound crystallized glass can be changed by choosing suitably the class, the content, and sintering heat treatment temperature of the presentation of crystallized glass, and a filler, and controlling the class and the amount of deposits of a crystal phase in the matrix of the above-mentioned compound crystallized glass.

[0019] Next, the reason which limited the presentation of the original glass powder which is the crystallized glass which forms the matrix of the compound crystallized glass of this invention, and its base material, or crystallized glass powder is explained. Although SiO₂ component is an important component used as the component of beta-spodumene and/or beta-quartz solid-solution crystal, when the amount is less than 50%, the diameter of crystal grain of the crystallized glass obtained makes it big and rough, and it becomes difficult to get about precise compound crystallized glass. Moreover, if it exceeds 62%, melting founding of original glass will become difficult. The range where the amount of SiO₂ component is desirable is 50 - 60%, and especially a desirable range is 53 - 57%.

[0020] Although 2O₅ component has the effect which the melting nature of Hara glass is raised and makes original refining easy by making it coexist with SiO₂ component, if the above-mentioned effect is not acquired and it exceeds 10% when the amount is less than 5%, the diameter of crystal grain of crystallized glass will make it big and rough, and it will become difficult to get about precise compound crystallized glass. The range where the amount of 2O₅ component is desirable is 6 - 10%, and especially a desirable range is 7 - 9%. In order to raise the above-mentioned effect remarkably furthermore, SiO₂ component is received under coexistence with below-mentioned Li₂O+MgO+ZnO and a CaO+BaO

component. At best especially as for a desirable range, 0.13-0.17 make the weight ratio of 20P5 component within the limits of 0.08-0.20.

[0021] Although 20aluminum3 component is an important component used as the component of beta-spodumene and/or beta-quartz solid-solution crystal, while melting of original glass becomes [the amount] difficult at less than 22%, the devitrification-proof nature of original glass gets worse. Moreover, if it exceeds 26%, melting of original glass will become difficult too, and devitrification-proof nature will get worse. Especially the desirable range of the amount of 20aluminum3 component is 23 - 25%.

[0022] Three components of Li2O, and MgO and ZnO are important components used as the component of beta-spodumene and/or beta-quartz solid-solution crystal. Although it has the effect which these three components raise the melting nature of original glass conjointly with the important ratio to which 20P5 component to the SiO2 above-mentioned component was limited, and makes the founding easy, when the amount is less than 3%, the melting nature of original glass gets worse, and, as for a Li2O component, the detailed crystal of requirements stops being able to deposit easily. Moreover, if it exceeds 5%, the above-mentioned effect will not be acquired, and the diameter of crystal grain becomes big and rough, and it becomes difficult to get about precise compound crystallized glass. Especially the desirable range of the amount of a Li2O component is 3.7 - 4.5%. When the amount is less than 0.6%, the above-mentioned effect is not acquired, but as for a MgO component, the melting nature of original glass gets worse. Moreover, if it exceeds 2%, the above-mentioned effect will not be acquired but a necessary crystal phase will stop being able to deposit easily. Especially the desirable range of the amount of a MgO component is 0.7 - 1.4%. When the amount is less than 0.5%, the above-mentioned effect is not acquired, but as for a ZnO component, the melting nature of original glass gets worse. Moreover, if it exceeds 2%, the above-mentioned effect will not be acquired, but the devitrification-proof nature of original glass gets worse, and a necessary crystal phase stops being able to deposit easily. Especially the desirable range of the amount of a ZnO component is 0.5 - 1.5%. In order to raise the above-mentioned effect remarkably furthermore, desirable especially as for a desirable range, it is 5.0 - 6.0% which makes the total quantity of three components of Li2O+MgO+ZnO 4.6 - 6.5% of range.

[0023] Two components of CaO and BaO are components which remain as glass phases other than a crystal phase fundamentally in the crystallized glass which forms a matrix, and are important as a component which tunes the ratio of the crystal phase which deposits by heat treatment, and the glass phase which remains finely. If the above-mentioned effect is not acquired for the amount at less than 0.3% and it exceeds 4%, the above-mentioned effect will not be acquired too but, as for a CaO component, the devitrification-proof nature of original glass will get worse. Especially the desirable range of the amount of a CaO component is 0.5 - 2.5%. If the above-mentioned effect is not acquired for the amount at less than 0.5% and it exceeds 4%, as for a BaO component, both the devitrification-proof nature and melting nature of original glass will get worse. Especially the desirable range of the amount of a BaO component is 0.5 - 1.5%. In order to raise the above-mentioned effect remarkably furthermore, desirable especially as for a desirable range, it is 1.5 - 2.5% which makes the total quantity of two components of CaO+BaO 1 - 5% of range.

[0024] Although each of TiO2 and ZrO2 components is indispensable as a crystalline-nucleus formation agent, if these amounts cannot deposit a desired crystal at less than 1% and exceed 4%, respectively, the devitrification-proof nature of original glass will get worse. TiO2 component of especially the desirable range of the amount of these 2 component is 1.5 - 3.0%, and ZrO2

component is 1.0 - 2.5%. Moreover, desirable especially as for a desirable range, it is 3.5 - 5.0% which makes the total quantity of two components of these $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 2.5 - 5.0% of range. Although 2OAs_3 component can be added to arbitration as a clarifier in the case of original glass melting since it obtains homogeneous original glass, 2% or less is enough as the amount.

[0025] In addition, the range which does not spoil many properties of a request of the compound crystallized glass of this invention to everything but each above-mentioned component In total one sort of PbO , SrO , B_2O_3 , La_2O_3 , F_2 , and Bi_2O_3 , W_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , and SnO_2 component, or two sorts or more to 2% One sort of the coloring component of CoO , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 grade or two sorts or more can be added to 2% in total, respectively.

[0026] On the other hand, as a filler of the compound crystallized glass of this invention Although one sort chosen from metal particles, such as ceramic powder, such as aluminum 2O_3 , and ZrO_2 , MgO , Si , W , Mo , Cr , Ti , Zr , Nb , Hf , Ta , Fe(s) , nickel and Co(es) and those alloys, stainless steel, and superalloy, or two sorts or more can be used It is desirable to make into a filler one sort especially chosen from aluminum 2O_3 , and ZrO_2 and MgO or two sorts or more.

[0027] It has 30 - 95 % of the weight of original glass powder in the amorphous condition that the compound crystallized glass of this invention deposits beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase by having and heat-treating the above-mentioned presentation, and the above-mentioned presentation. 30 - 95 % of the weight of crystallized glass powder which contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, 5 - 70 % of the weight of fillers can be mixed, and the obtained mixture can be put into a die etc., or mixture can be fabricated in a request configuration with a press etc., and it can obtain by carrying out sintering heat treatment at 1100-1250 degrees C. When a filler exceeds 70%, the degree of sintering of mixture worsens and it becomes impossible to obtain precise compound crystallized glass.

Moreover, at less than 5%, the compound effect of a filler and crystallized glass is not acquired for the amount, but many properties of a request of the compound crystallized glass of this inventions, such as a coefficient of thermal expansion (α), thermal conductivity, and flexural strength, become difficult to get.

[0028] Moreover, when sintering heat treatment temperature stops easily being able to soften original glass powder and crystallized glass powder at less than 1100 degrees C, the welding nature of the crystallized glass and the filler which form a matrix worsens, and precise compound crystallized glass becomes difficult to get. Moreover, since pore (pore) will arise in compound crystallized glass if it exceeds 1250 degrees C, it is not desirable.

[0029] Moreover, it is desirable that heating and the programming rate at the time of carrying out temperature up are more than 200 degrees C / hr to sintering heat treatment temperature about the mixture of original glass powder or crystallized glass powder, and a filler, and it is desirable that it is especially within the limits of 250-800 degrees C/hr. When programming rates are under 200 degrees C / hr, in a crystal growth temperature region, crystallization advances too much, the difference of the coefficient of thermal expansion of crystallized glass and the coefficient of thermal expansion of a filler which form a matrix becomes large, and it becomes difficult for a very small crack to arise and to obtain precise compound crystallized glass. Moreover, if a programming rate exceeds 800 degrees C/hr, since a strain arises and it is divided, and original glass powder and crystallized glass powder will become soft rapidly and the fabricated mixture will deform into the mixture fabricated in the request configuration in temperature up, it is not desirable.

[0030] When mixing the original glass powder of an amorphous condition, and a filler and manufacturing the compound crystallized glass of this invention, the

above-mentioned Hara glass powder Raw materials for glass, such as an oxide, a carbonate, a hydroxide, and a nitrate, so that it may become the presentation mentioned above Weighing capacity, [whether by preparing and putting into a crucible etc., at about 1400-1600 degrees C, about 7 - 9 hour melting, churning, and after carrying out founding, the cast of the melting glass is carried out to mold etc., and it is annealed, and] Or using well-known grinding equipments, such as a ball mill, a planet ball mill, and a roller mill, the original glass which it quenched by the chill roll method, the underwater supplying method, etc., and was obtained can be ground by the well-known grinding methods, such as a wet method or dry process, and can be obtained. Moreover, when mixing crystallized glass powder and a filler and manufacturing the compound crystallized glass of this invention, crystallized glass powder can heat-treat the original glass powder obtained by the above-mentioned method at 750-800 degrees C, and can obtain it by crystallizing. Moreover, before using original glass as powder, it can obtain also by grinding by the well-known grinding equipment and the grinding method which mentioned above the crystallized glass obtained by heat-treating and crystallizing at 750-1200 degrees C.

[0031] The mean particle diameter of the original glass powder in the amorphous condition of being obtained as mentioned above, or crystallized glass powder is 50 micrometers or less, as for the maximum droplet size, it is desirable that it is 200 micrometers or less, especially mean particle diameter is 15-30 micrometers, and it is desirable that particle size contains powder 5 micrometers or less more than 20 volume %, and 20-30 volume % Containing especially is desirable. If the mean particle diameter of original glass powder or crystallized glass powder exceeds 50 micrometers and a maximum droplet size exceeds 200 micrometers, the temperature which sintering heat treatment takes will become high, and the homogeneity of the compound crystallized glass obtained and compactness will also worsen. Moreover, in case particle size fabricates the mixture of original glass powder or crystallized glass powder, and a filler with a press etc. as powder 5 micrometers or less is under 20 volume %, since the restoration nature of the opening between powder worsens, a precise Plastic solid becomes difficult to get, and the temperature which sintering heat treatment takes becomes high.

[0032] Moreover, the particle size of a filler is smaller than the mean particle diameter of the above-mentioned Hara glass powder or crystallized glass powder, and it is especially desirable that it is 10 micrometers or less. If the particle size of a filler becomes larger than the above-mentioned mean particle diameter, since the degree of sintering of the mixture of glass powder or crystallized glass powder, and a filler will worsen, it is not desirable.

[0033] As mentioned above, although the compound crystallized glass of this invention mixes the original glass powder or crystallized glass powder, and filler of an amorphous condition as explained, sintering heat treatment is carried out and the obtained mixture is manufactured It can add and mix if needed in the range which does not spoil the property of a request of one sort or two sorts or more of powder of CoO , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 grade of the compound crystallized glass of this invention other than these components as a coloring component. Moreover, polyvinyl alcohol, stearin acid, a polyethylene glycol, etc. can be added as an organic binder at the time of shaping into the above-mentioned mixture, and it can mix into it. When carrying out sintering heat treatment of the mixture especially by Ushiro who did press forming to the request configuration, or when carrying out sintering heat treatment of the mixture with a big size, it is desirable to mix an organic binder, for example, it can add 5 - 15 % of the weight of organic binder aqueous solutions, such as polyvinyl alcohol of about 1 - 20% of concentration, to 100 % of the weight of

mixture.

[0034]

[Example] Next, the suitable example and the example of a comparison of compound crystallized glass of this invention are explained. By weight %, SiO_2 55.0%, P_2O_5 8.0%, aluminum 2O_3 24.0%, So that it may become Li_2O 4.0%, MgO 1.0%, ZnO 0.5%, CaO 1.0%, BaO 1.0%, TiO_2 2.5%, ZrO_2 2.0%, and As_2O_3 1.0% of presentation raw materials for glass, such as an oxide, a carbonate, a hydroxide, and a nitrate, -- weighing capacity -- preparing -- a platinum crucible etc. -- putting in -- 1500 degrees C -- melting glass 8-hour melting, churning, and after carrying out founding -- underwater -- supplying The original glass quenched and obtained was put into the nature ball mill of an alumina, and was ground, particle size did about 25 volume % content of powder 5 micrometers or less, and the original glass powder whose mean particle diameter is about 20 micrometers and whose maximum droplet size is about 180 micrometers was obtained. Next, weighing capacity was carried out so that this original glass powder and particle size might serve as a rate which showed various filler powder 10 micrometers or less in a table 1, and it put into the nature ball mill of an alumina, and mixed, and mixture was obtained. As mentioned above, although wet and dry-type any method were employable at grinding and the mixed process which were described, grinding and mixing were performed with dry process in this example. Subsequently, to 100 % of the weight of obtained mixture, 10 % of the weight of polyvinyl alcohol aqueous solutions of 2% of concentration is added as a binder, and it mixes, it puts into metal mold, and is a 1 shaft press. It fabricated and the obtained press article was put into the firing furnace, at the fixed programming rate, heating and after having carried out temperature up, holding for 3 hours and carrying out sintering heat treatment at each sintering heat treatment temperature, the temperature was lowered and the compound crystallized glass sample of example No.1-No.10 and example Noof comparison.B of this invention shown in a table 1 was produced, until it became whenever [each sintering heat treatment Nariatsu], as shown in a table 1 from a room temperature. Moreover, the sample of example Noof comparison.A in a table 1 is a crystallized glass simple substance which does not contain a filler, and is produced by the same method as the method which a filler was not mixed using the same glass as the above-mentioned Hara glass, and also was mentioned above.

[0035] The result of having measured the coefficient of thermal expansion (α) in a 100-300-degree C temperature requirement, the flexural strength, and the thermal conductivity of each sample of the table 1 obtained as mentioned above is shown in a table 2. Flexural strength is measured with 4 point load methods. Moreover, the assessment result of compactness shown in a table 2 observes the generator processing side of each sample of a table 1 with an electron microscope, and makes 0 what 0 and pore 15 micrometers or more are not regarded as in what pore 30 micrometers or more is not regarded as. Moreover, each sample of a table 1 is analyzed to a table 3 with an X-ray diffraction method, and the result of having identified the main crystal phase of each sample is shown in it.

[0036]

[A table 1]

No.	原ガラス粉末 (重量%)	フィラー (重量%)			昇温速度 (°C/h r)	焼結熱処理温度 (°C)
		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
実施例	1	50	50		300	1250
	2	60	40		300	1220
	3	70	30		275	1200
	4	80	20		275	1180
	5	50	50		300	1250
	6	50		50	260	1120
	7	80		20	260	1140
	8	90		10	260	1150
	9	70	20	10	260	1150
	10	80	30	10	260	1160
比較例A		100			250	1100
比較例B		25	75		300	1250

[0037]

[A table 2]

No.		熱膨張係数 (α) $\times 10^{-7}$ (100~300℃)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	熱伝導率 W/mk	緻密性
実施例	1	35	23	2.6	◎
	2	31	23	2.3	◎
	3	27	20	1.8	◎
	4	24	18	1.5	◎
	5	50	25	5.2	◎
	6	110	16	2.2	○
	7	17	18	2.3	○
	8	5	19	2.3	○
	9	19	20	2.1	○
	10	30	20	2.9	○
比較例A		18	13	1.3	◎
比較例B					

[0038]

[A table 3]

No.	主結晶相
実施例	1~4 LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) ZrO ₂ (baddeleyite) ZrSiO ₄ (zircon)
	5 LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) Al ₂ O ₃ (corundum) Al ₂ SiO ₅ (kyanite)
	6 LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) MgO (periclase) MgAl ₂ O ₄ (spinel) Mg ₂ SiO ₄ (forsterite)
	7~8 LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) MgO (periclase) MgAl ₂ O ₄ (spinel) Mg ₂ SiO ₄ (forsterite) Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (cordierite)
	9~10 LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) Al ₂ O ₃ (corundum) Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (cordierite) MgAl ₂ O ₄ (spinel)
比較例	A LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene)
	B LiAlSi ₂ O ₆ (β-spodumene) ZrO ₂ (baddeleyite) ZrSiO ₄ (zircon)

[0039] Flexural strength is high intensity or more [15 kgf(s)/mm] in two, and the coefficient of thermal expansion (alpha) in a 100-300-degree C temperature requirement is 5 - 110x10⁻⁷/degree C, thermal conductivity is the range of 1 - 6 W/mK, and each compound crystallized glass of the example of this invention shows that a coefficient of thermal expansion (alpha) and thermal conductivity can be chosen in the large range as a table 2 sees. Moreover, especially the compound crystallized glass of example No.1-No.4 and No.7-No.10 has a low coefficient of thermal expansion (alpha), to the heat shock, it is strong and thermal resistance is excellent much more. Moreover, the compound crystallized glass of an example shows the compactness which was excellent in all, although sintering heat treatment temperature is the range which is 1100-1250 degrees C and is a far low temperature compared with the sintering temperature of 1500-1600 degrees C of alumina ceramics. Example Noof comparison.A which is a crystallized glass simple substance on the other hand is precise, although a coefficient of thermal expansion (alpha) is also low, flexural strength is small and reinforcement is weak. Moreover, at the sintering heat treatment temperature of 1250 degrees C, since the sample of example Noof comparison.B which mixed the filler superfluously was not sintered, assessment of compactness of it was not completed, and it was not able to measure flexural strength, a coefficient of thermal expansion (alpha), and thermal conductivity.

[0040]

[Effect of the Invention] It is compound crystallized glass of this invention as stated above, It has the presentation of the limited presentation range which made TiO₂ and ZrO₂ the nucleation agent of a SiO₂-P₂O₅-aluminum₂O₃-Li₂O system. 30 - 95 % of the weight of crystallized glass which contains beta-spodumene and/or beta-quartz solid solution as a crystal phase, By being compound crystallized glass with which 5 - 70 % of the weight of fillers is contained, and

the above-mentioned crystallized glass forms the matrix Excel in thermal resistance with high intensity, and are selectable in the large range in a coefficient of thermal expansion and thermal conductivity according to a use. For example, it can be stably used as charges of electronic industry lumber, such as various elevated-temperature structure material, such as internal insulation and a setter, various substrates, and a package, and can be used for a use extensive as various charges of industrial lumber. Moreover, the manufacture method of the compound crystallized glass of this invention, The mixture of the original glass powder of the amorphous condition of the above-mentioned presentation system, and a filler, Or the mixture of the crystallized glass powder and filler which are obtained by heat-treating the original glass powder of the amorphous condition of the above-mentioned presentation system, or the original glass of the amorphous condition of the above-mentioned presentation system Since it is the method of carrying out sintering heat treatment at 1100-1250 degrees C, and it can sinter at a far low temperature compared with alumina ceramics etc. and a firing furnace special for sintering is not needed, it is more advantageous also in respect of a manufacturing cost and productive efficiency.

[Translation done.]